

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09012997 A**

(43) Date of publication of application: **14 . 01 . 97**

(51) Int. Cl

C09J163/04

(21) Application number: **07167487**

(71) Applicant: **BRIDGESTONE CORP**

(22) Date of filing: **03 . 07 . 95**

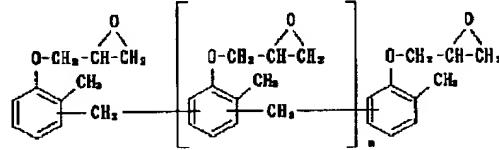
(72) Inventor: **SASAKI KOZO
NAKAMURA MASAAKI**

(54) ADHESIVE COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive composition, comprising a specific epoxy-cresol- novolak resin, a precondensate of a thermosetting type resin and a rubber latex, excellent in heat-resistant adhesion and suitable for bonding, etc., of polyethylene fibers to rubbers.

SOLUTION: This adhesive composition comprises (A) an epoxy-cresol-novolak resin of the formula [(n) is 1-20], (B) one or more precondensates of thermosetting resins selected from the group consisting of precondensates of a resorcinol- formaldehyde resin, a phenol-formaldehyde resin, a urea-formaldehyde resin, a melamine-formaldehyde resin, a 3,5-xylenol-formaldehyde resin and 5- methylresorcinol-formaldehyde resin and (C) a rubber latex such as a vinylpyridine-styrene-butadiene latex. Furthermore, the blending ratio of the components [component (A)/components (B) and (C)] is preferably within the range of (15/100) to (100/100) expressed in terms of the solid content weight ratio.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-12997

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51)Int.Cl.⁹
C 0 9 J 163/04

識別記号 J F P

庁内整理番号 F I
C 0 9 J 163/04

技術表示箇所
J F P

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-167487

(22)出願日 平成7年(1995)7月3日

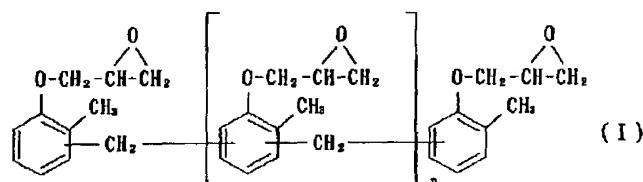
(71)出願人 000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号
(72)発明者 佐々木 康三
東京都小平市小川東町3-3-6-509
(72)発明者 中村 真明
東京都小平市小川東町3-5-5-725
(74)代理人 弁理士 平木 祐輔 (外2名)

(54)【発明の名称】接着剤組成物

(57)【要約】

【構成】 下記式(I) :

【化1】

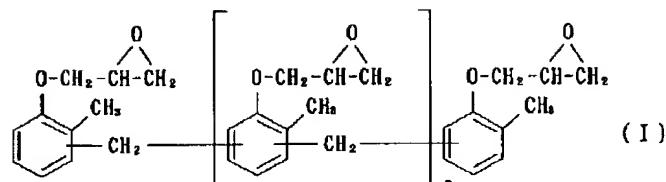


(式中、nは1~20の整数を表す。) で示されるエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂、熱硬化型樹脂の初期縮合物及びゴムラテックスを含有する接着剤組成物。

【効果】 ポリエステル繊維とゴムとの接着、特に耐熱接着に好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1) :



(式中、nは1～20の整数を表す。)で示されるエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂、熱硬化型樹脂の初期縮合物及びゴムラテックスを含有する接着剤組成物。

【請求項2】 エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂／(熱硬化型樹脂の初期縮合物+ゴムラテックス)の比率が固形分重量比で15/100～100/100の範囲内である請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項3】 熱硬化型樹脂の初期縮合物がレゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物、フェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物、ウレア・ホルムアルデヒド初期縮合物、メラミン・ホルムアルデヒド初期縮合物、3,5-キシリノール・ホルムアルデヒド初期縮合物及び5-メチルレゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は接着剤組成物に関し、特にポリエステル繊維とゴムとの接着、特に耐熱接着に好適な接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレートを代表とする主鎖中にエステル結合を有する線状高分子であるポリエステル繊維材料は、汎用の高分子材料中では、優れた初期弾性率の高さ、熱的寸法安定性を有しており、また、コスト的に優れているため、フィラメント糸状、コード、ケーブル、コード織物、帆布等の形態で、タイヤ、ベルト、空気バネ、ゴムホース等のゴム製品の補強材として極めて有用である。

【0003】 ところで、繊維材料をゴム製品の補強材として使用する場合には、繊維材料とゴムとを接着する必要がある。ナイロンやレーヨン等の繊維材料とゴムとの接着にあたっては、RFL(レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物とゴムラテックスからなる接着剤)を好適に使用できる。しかしながら、構造的に緻密であり、また、官能基が少ないポリエステル繊維材料はこのRFLでは殆ど接着が得られない。

【0004】 このため、RFL液で接着を得るため、過去においてはアルカリ・アミン処理により、ポリエステル表面に、-OH、-COOH、-NH₂等の活性基を導入する方法が試みられた(例えば、特公昭46-41087号)。しかし、この方法ではポリエステル繊維材

料の繊維強度を低下させるという不都合が生じた。また、同様にRFL液での接着を得るため、イソシアネート化合物やエポキシ化合物の導入が行われている(例えば、特公昭46-41087号)。しかし、この方法では、イソシアネート化合物やエポキシ化合物が反応性が高いため、RFL中の水やレゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物と反応し、接着性が損なわれるため、接着加工は2段階にわけて行う必要があり、その分余分の設備と工程が必要となり、作業性が悪化し、省エネルギー、コストの面からも好ましくない。また、この方法で接着加工処理を行った繊維材料は硬化し、製造工程でのハンドリング性が悪化し、更には重大な欠点として、高温下での使用時に急激な接着低下、繊維材料の強度低下が生じ、これらを補強材として用いたゴム製品の寿命を著しく低下させる。即ち、従来の技術では剛性の低いポリエステル表面に剛性の高いエポキシ層が存在するため、機械的に大きな歪入力が繊維材料に加えられると、この剛性差のためにポリエステル-エポキシ界面で接着破壊が生じる。この理由としては、イソシアネート化合物、エポキシ化合物がポリエステル表面で一次結合していることにより表面で一種のグラフト重合体を形成していることが挙げられる。

【0005】 これらの欠点を改良すべく、1液形態での接着処理加工のため、p-クロロフェノールとホルムアルデヒドの反応物、レゾルシンとトリアリルシアヌートの反応物等が提案されているが、接着性能、高温下での接着低下、繊維材料の強度低下の面では、未だ不十分である。近年の自動車の高性能化により、タイヤにおいては高速性能の向上が求められており、ポリエステル繊維材料への熱的入力は厳しくなる状況である。また、生産性向上の観点から、従来以上の高温度でのタイヤの加硫が行われるため、前述のような製品使用時のみでなく、加工時の熱的入力についても厳しくなりつつある。更には、省エネルギーの観点から、タイヤの軽量化が進み、熱的入力のみでなく、機械的入力についても、ますます厳しくなりつつある。

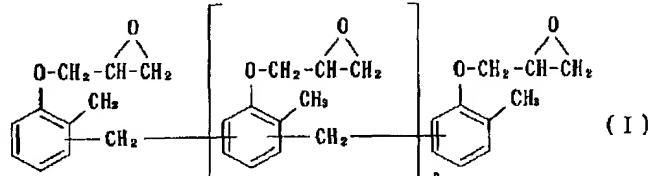
【0006】

【発明が解決しようとする課題】 前述のように、ポリエステル繊維とゴムとの接着に用いる接着剤に求められる特性は、1液形態であること、接着処理による繊維材料の強度の低下がないこと、高接着性であること、高温下での使用時の接着低下及び繊維材料の強度低下が少ない

こと等である。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂が従来RFL液と併用されていたエポキシ化合物と異なり、室温での反応性が低いため、RFLに混合しても前述したような問題を生じることなく1浴での接着処理が可能であり、このエポキシ*



【0010】(式中、nは1～20の整数を表す。)で示されるエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂、熱硬化型樹脂の初期縮合物及びゴムラテックスを含有する接着剤組成物、及び該組成物において、エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂／(熱硬化型樹脂の初期縮合物+ゴムラテックス)の比率が固形分重量比で15/100～100/100の範囲内である接着剤組成物に関するものである。

【0011】本接着剤組成物におけるエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂／(熱硬化型樹脂の初期縮合物+ゴムラテックス)の比率が固形分重量比で15/100未満であると、ポリエステル繊維に対する接着性が乏しく、接着力が低下し、好ましくない。一方、この比率が100/100を越えると、接着剤組成物中の樹脂成分が多くなりすぎ、接着剤が固くなり、接着剤-ゴム間の結合力が低下し、また、接着処理加工後のポリエステル繊維材料の見掛けの繊維強度が低下し、好ましくない。エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂／(熱硬化型樹脂の初期縮合物+ゴムラテックス)の比率は、固形分重量比で、20/100～100/100の範囲内であることが好ましく、40/100～80/100の範囲内であることが更に好ましい。また、熱硬化型樹脂の初期縮合物／ゴムラテックスの比率は、固形分重量比2.5/100～30/100の範囲内であることが好ましい。

【0012】本発明における熱硬化型樹脂の初期縮合物としては、熱をかけることによって、あるいは、熱とメチレンドナーを与えることによって硬化する、つまり、高分子化する熱硬化型樹脂の初期縮合物であれば特に制限はなく、例えば、レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物、フェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物、ウレア・ホルムアルデヒド初期縮合物、メラミン・ホルムアルデヒド初期縮合物、3,5-キシレノールや5-メチルレゾルシン等のフェノール誘導体とホルムアルデヒドとの初期縮合物等を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

【0013】本発明におけるゴムラテックスとしては、一般に広く用いられているビニルピリジン-スチレン-

*・クレゾール・ノボラック樹脂を熱硬化型樹脂の初期縮合物及びゴムラテックスに配合することにより前述の課題が解決できることを見出した。

【0008】即ち、本発明は、下記式(I)：

【0009】

【化2】

ブタジエンラテックス、ステレン-ブタジエンラテックス、天然ゴムラテックス等の他、ブチルゴムラテックス、クロロブレンラテックス、あるいは、配合ゴムを水又は有機溶媒に分散させたものを単独、あるいは複数種混合したもの用いることができる。

【0014】以上のように構成された接着剤組成物を繊維材料、例えばポリエステル繊維に付着させ、適度な熱処理を施すことによって、接着処理されたポリエステル繊維を作成することができる。このようにして得られた繊維材料を未加硫ゴムに埋設し加硫することによって該繊維とゴムを強固に接着させることができる。接着剤組成物を繊維材料に付着させる方法としては、接着剤組成物液に繊維材料を浸漬する方法、接着剤組成物を刷毛で塗布する方法、接着剤組成物をスプレーする方法等があるが、必要に応じて適当な方法を選択することができる。

【0015】引き続いて行う熱処理は、繊維材料のポリマーのガラス転移温度以上、好ましくは、該ポリマーの融解温度-70℃以上、-20℃以下の温度で施すのが好ましい。この理由としては、ポリマーのガラス転移温度より低い温度では、ポリマーの分子運動性が悪く、接着剤組成物のうちの、エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂とポリマーが充分な相互作用を行えないため、接着剤組成物と繊維材料の結合力が得られないためである。また、ポリマーの融解温度-20℃を越える温度では、繊維材料や、接着剤組成物中のラテックスが劣化するので好ましくない。

【0016】本発明の接着剤組成物を適用するポリエステル繊維は、一般に、主鎖中にエステル結合を有する線状高分子であり、更に詳しくは、主鎖中の結合様式の25%以上がエステル結合様式であるものである。ポリエステル繊維は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、ペントエリスリトール等のグリコール類と、テレフタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸又はそれらのジメチル体等のエステルとをエステル化反応又はエステル交換反応によって縮合して得られる。最も代表的なポ

リエステル繊維はポリエチレンテレフタレートである。このようなポリエステル繊維材料は、コード、チップ、フィラメント、フィラメントチップ、コード織物、帆布等のいずれの形態でもよい。また、予め電子線、マイクロ波、コロナ放電、プラズマ処理等の前処理加工されたものでも繊維材料がポリエステル繊維であれば、本発明の接着剤組成物を適用できる。

【0017】本発明の接着剤組成物は、前記のようなポリエステル繊維の他、レーヨン、ビニロン、6ナイロン、66ナイロン、46ナイロン等の脂肪族ポリアミド繊維、パラフェニレンテレフタルアミドに代表される芳香族ポリアミド繊維、カーボン繊維、ガラス繊維に代表される無機繊維等のゴム製品の補強用途に使用される全ての繊維材料に適用することができる。更に、これらの繊維材料を電子線、マイクロ波、プラズマ処理等で予め処理加工したものについても本発明の接着剤組成物を適用できる。

【0018】また、本発明の接着剤組成物は、タイヤ、コンベアベルト、ベルト、ホース、空気ばね等のあらゆるゴム製品に適用することができる。

【0019】

【作用】本発明の接着剤組成物は、前述したように、ポリエステル繊維の他、脂肪族ポリアミド繊維、芳香族ポリアミド繊維、無機繊維等のゴム製品の補強用途に使用*

ジグリセロールトリグリシジルエーテル	1.20重量部
ナトリウムジオクチルスルホサクシネート	0.02重量部
苛性ソーダ (10%水溶液)	0.14重量部
軟水	98.64重量部

【0022】

軟水	518.59重量部
レゾルシン	15.12重量部
ホルムアルデヒド (37%水溶液)	16.72重量部
苛性ソーダ (10%水溶液)	11.00重量部
ビニルピリジンースチレンーブタジエンラテックス (41%濃度)	216.58重量部
スチレンーブタジエンラテックス (40%濃度)	221.99重量部

【0023】

天然ゴム	80 重量部
スチレンーブタジエン共重合ゴム	20 重量部
カーボンブラック	40 重量部
ステアリン酸	2 重量部
石油系軟化剤	10 重量部
バインタール	4 重量部
亜鉛華	5 重量部
N-フェニル- β -ナフチルアミン	1.5 重量部
2-ベンゾチアジルジスルフィド	0.75 重量部
ジフェニルグアニジン	0.75 重量部
硫黄	2.5 重量部

前記繊維材料を表1に示される接着剤組成物に浸漬後、150°Cで1.5分間乾燥後、240°Cで1分間熱処理を行い、引き続いて、表2に示される接着剤組成物に浸漬

*される全ての繊維材料をゴムに対して強固に結合させる。本発明の接着剤組成物がとりわけポリエステル繊維材料とゴムの接着に好適な理由は、エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂が、ポリエステル繊維に対して、溶解性、拡散性が極めて良好なクレゾールと、同じくポリエステル繊維に対して良好な反応性を持つエポキシから構成されるためである。更に、エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂は分子形態が直鎖状であるため、ポリエステル繊維に対する拡散性に特に優れているからである。

10 また、加えて、エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂の骨格が、メチロール化反応、あるいは、メチレン架橋に対して反応性が高いため、接着剤組成物中の熱硬化型樹脂の初期縮合物と効率よく反応し、接着剤組成物に対する補強効果が高いためである。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により詳細に説明するが、これらにより本発明の範囲が限定されるものではない。

(比較例1) 繊維材料として、ポリエチレンテレフタレートの1500デニールの原糸を下撚数40回/10cm、上撚数40回/10cmとしたコードを使用した。

【0021】

【表1】

【表2】

518.59重量部
15.12重量部
16.72重量部
11.00重量部
216.58重量部
221.99重量部

【表3】

天然ゴム	80 重量部
スチレンーブタジエン共重合ゴム	20 重量部
カーボンブラック	40 重量部
ステアリン酸	2 重量部
石油系軟化剤	10 重量部
バインタール	4 重量部
亜鉛華	5 重量部
N-フェニル- β -ナフチルアミン	1.5 重量部
2-ベンゾチアジルジスルフィド	0.75 重量部
ジフェニルグアニジン	0.75 重量部
硫黄	2.5 重量部

後、150°Cで1.5分間乾燥後、240°Cで2分間熱処理を行い、接着処理コードを得た。

50 【0024】この接着処理コードを表3に示される未加

硫ゴムに埋設し、170°C×30分、20kg/cm²の圧力で加硫し、得られた加硫物からコードを掘り起こし、30cm/分の速度でコードを加硫物から剥離する時の抗力を初期接着力とし、結果を表5に示した。接着処理コードを同じく表3に示される未加硫ゴムに埋設し、190°C×45分、20kg/cm²の圧力で加硫し同様の方法で加硫物を作成し、同様の方法で測定した抗力を耐熱接着力とし、結果を同じく表5に示した。

【0025】初期接着力の測定と同様の方法で得られた*

エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂 (40%分散液)	500.00重量部
ナトリウムジオクチルスルホサクシネート	2.86重量部
苛性ソーダ (10%水溶液)	0.60重量部
軟水	496.54重量部

この樹脂液と表2に示される接着剤組成物、つまりRFL液を表5に示す割合で混合し、接着剤組成物を作成した。

【0027】比較例1で用いた繊維材料を準備し、この接着剤組成物に浸漬後、150°Cで1.5分間乾燥後、240°Cで2分間熱処理を行い、接着処理コードを得た。この※

* 加硫物を120°Cの雰囲気に保った恒温槽内に10分間保持し、そのまま恒温槽内で同様の方法で測定した抗力を高温接着力とし、結果を同じく表5に示した。

(実施例1～5及び比較例2、3)エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂として、旭チバ株式会社製のARALDITE:ECN 1400(商品名)を用いて、表4に示す組成にて、樹脂液を作成した。

【0026】

【表4】

※接着処理コードについて、比較例1と同様に、初期接着力、耐熱接着力、高温接着力を測定し、それらの結果を表5に示した。

【0028】

【表5】

接着剤組成物の組成	RFL液混合量 ¹	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例3
樹脂液混合量 ²		909.09	833.33	714.29	625.00	555.56	500.00	454.55	
エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂/(ゴムラテックス+レゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物)の重量比 ³		90.91	166.67	285.71	375.00	444.44	500.00	545.45	
初期接着力(kg)		10/100	20/100	40/100	60/100	80/100	100/100	120/100	
耐熱接着力(kg)		2.54	2.56	2.62	2.67	2.70	2.72	2.59	2.41
高温接着力(kg)		1.17	1.19	1.33	1.43	1.60	1.52	1.35	0.98

*1: 固形分重量 *2: 固形分重量比

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、ポリエステル繊維とゴ★

★ムとの接着、特に耐熱接着に好適な接着剤組成物を提供することができる。